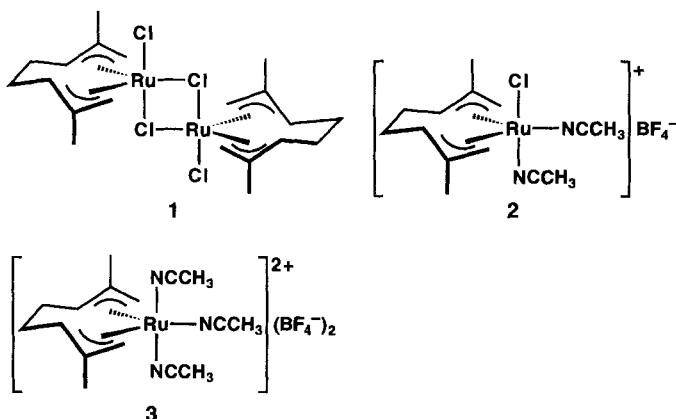


Allylruthenium(IV)-Komplexe als hocheffiziente ROMP-Katalysatoren**

Wolfgang A. Herrmann*, Wolfgang C. Schattenmann, Oskar Nuyken und Stephan C. Glander

Die Verwendbarkeit von Diazoalkanen als Initiatoren für die katalytische Olefinmetathese wurde von Dolgoplosk et al. frühzeitig erkannt^[1, 2]. Aus Diazoalkanen hergestellte Alkyliden-Metallkomplexe fallen unter das für Olefinmetathesekatalysatoren entwickelte Strukturkonzept und wurden als „maßgeschneiderte“ Molybdän- und Wolframkatalysatoren erfolgreich angewandt^[2–4]. Dennoch besteht weiterhin Bedarf an billigen, einfach handhabbaren Katalysatorsystemen. Neuerdings favorisiert man für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) Ruthenium(II)-Komplexe^[5]. Wir berichten hier erstmals über ROMP-Katalysatoren des vierwertigen Rutheniums, die einfach herstellbar und außergewöhnlich aktiv sind.

Katalysatorvorstufe ist der Allylruthenium(IV)-Komplex **1**, der aus Isopren und käuflichem Ruthenium(III)-chlorid erhältlich^[6] und unter Verwendung von Silbertetrafluoroborat in die kationischen Komplexe **2** und **3** überführbar ist^[7]. Diese sind



wie **1** über Stunden in reiner Form und in Lösung luftbeständig, eignen sich aber wegen ihrer auf dem Salzcharakter beruhenden Löslichkeit in polaren Solventien für die Fällungspolymerisation von Norbornen.

Die Rutheniumkomplexe **1–3** sind an und für sich nahezu ROMP-inaktiv. In Gegenwart aliphatischer Diazoverbindungen, etwa des kommerziell erhältlichen Diazoessigsäureethylesters, entfalten sie hingegen ungewöhnliche Katalysatoraktivitäten, wobei auch die sehr kurzen Reaktionszeiten auffallend sind (Tabelle 1). Polymerisationsversuche mit einem höheren Monomer/Katalysator-Verhältnis ergaben, daß die hohen Aktivitäten auch bei längeren Reaktionszeiten erhalten bleiben.

Mit **3** erzielt man in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester Umsatzfrequenzen (TOF) um 10^5 h^{-1} (Tabelle 2). Damit weist dieses noch nicht optimierte System Aktivitäten auf, die bei ringöffnenden Metathesepolymerisationen mit Ru-

Tabelle 1. ROMP von Norbornen mit und ohne Diazoessigsäureethylester. Norbornen/Ruthenium-Verhältnis = 1000/1 und Diazoessigsäureethylester/Ruthenium-Verhältnis = 2/1 in 5 mL MeOH und 15 mL CH_2Cl_2 [a].

Komplex	Diazoverb.	Ausb. [%] [a]	t	TOF [b]	σ_c [%] [c]
1	$\text{N}_2 = \text{CHCO}_2\text{Et}$	19	5 min	2280	34
1	–	<1	5 min	–	–
1	–	13	21 h	11	33
2	$\text{N}_2 = \text{CHCO}_2\text{Et}$	8	2.5 min	1920	24
2	–	4	10 h	4	24
3	$\text{N}_2 = \text{CHCO}_2\text{Et}$	50	30 s	60 000	31
3	$\text{N}_2 = \text{CHCO}_2\text{Et}$	99	2.5 min	24 000	31
3 [d]	$\text{N}_2 = \text{CHCO}_2\text{Et}$	30	2 min	90 000	31
3 [d]	$\text{N}_2 = \text{CHCO}_2\text{Et}$	70	8 min	52 500	32
3	–	69	4 h	173	33

[a] Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer. [b] TOF = Umsatzfrequenz: mol (Polynorbornen)/[mol (Katalysator) · h]. [c] σ_c : Anteil der *cis*-Doppelbindungen im Polymer (bestimmt aus den ^1H -NMR-Signalintensitäten der olefinischen Protonen). [d] Norbornen/Ruthenium = 10 000/1.

Tabelle 2. Einfluß der Lösungsmittelzusammensetzung auf die ringöffnende Metathese-Polymerisation von Norbornen in Gegenwart von Diazoessigsäureethylester.

Komplex	MeOH/ CH_2Cl_2	Ausb. [%] [a]	t	TOF [b]	\bar{M}_n [c]	PDI [d]	σ_c [%] [e]
3	1/3	50	30 s	$0.6 \cdot 10^5$	$910 \cdot 10^3$	1.5	31
3	1/1	91	30 s	$1.0 \cdot 10^5$	$610 \cdot 10^3$	1.7	34
3	6/1	99	30 s	$1.2 \cdot 10^5$	$380 \cdot 10^3$	1.8	31

[a] Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer. [b] TOF = Umsatzfrequenz: mol (Polynorbornen)/[mol (Katalysator) · h]. [c] \bar{M}_n : zahlenmittlere Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]. [d] PDI: Polydispersitätsindex \bar{M}_w/\bar{M}_n . [e] σ_c : Anteil der *cis*-Doppelbindungen im Polymer (bestimmt aus den ^1H -NMR-Signalintensitäten der olefinischen Protonen).

theniumkatalysatoren unerreich sind^[5]. Ein wesentlicher Vorteil der neuen Systeme liegt in der Steuerbarkeit der Polymerisationsgrads durch die Wahl des Lösungsmittels sowie in der einfachen Reaktionsführung; weder Schutzgas noch wasserfreie Lösungsmittel sind erforderlich, was auf die meisten Wolfram-, Molybdän- und Rheniumkatalysatoren nicht zutrifft.

Auch die Konstitution des Diazoalkans kann zur Steuerung der Polymerisation genutzt werden: Während Trimethylsilyldiazomethan erst bei einem Molverhältnis $>1/1$ (Diazoalkan/Ruthenium) voll aktivierend wirkt, führt die Verwendung von Diazoessigsäureethylester im Unterschuß zu einem Aktivitätsmaximum (Abb. 1). Möglicherweise bildet sich ein Metallcarben-Intermediat, das durch die Carbonylgruppe chelatartig stabilisiert wird^[8].

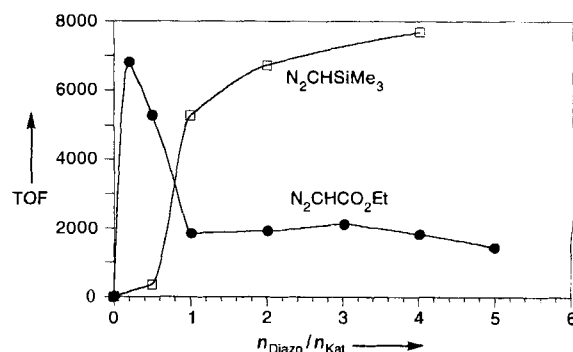


Abb. 1. Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Verhältnis Diazoalkan/Katalysator ($n_{\text{Diazo}}/n_{\text{K}}$). TOF = mol (Polynorbornen)/[mol (Katalysator) · h].

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/32093473

Prof. Dr. O. Nuyken, S. C. Glander
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[**] Diese Arbeit wurde durch den Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT) unterstützt.

Das bisher aktivste Katalysatorsystem besteht aus einer Kombination von **3** mit Diazoessigsäureethylester. So gelang erstmals^[9] die ringöffnende Metathesepolymerisation von *endo*-Dicyclopentadien (TOF = 1000 h⁻¹). Die Polymerisation von Cycloocten mit diesem System führte zu Polymeren niedriger Molmasse, deren Ethylester-Endgruppe NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die Übereinstimmung der aus ¹H-NMR-Spektren ermittelten Molmassen mit den GPC-Daten ($\bar{M}_n = 30000$; PDI = 1.4) belegt, daß Polyoctenamer mit definierten Endgruppen, d. h. als Telechel vorliegt. Dies bestätigt die Vorstellung, daß sich aus dem Rutheniumkomplex und dem Diazoalkan zunächst ein Carbenkomplex bildet, der die Polymerisation initiiert.

Experimentelles

Für einen typischen Polymerisationsansatz werden 1.50 g Norbornen (16 mmol) in 12 mL Lösungsmittel (CH₂Cl₂ oder CH₂Cl₂/MeOH) gelöst. Es werden 3.2 mL einer 10⁻² M Lösung der Diazo Verbindung in CH₂Cl₂ zugegeben. Zu diesem Gemisch gibt man rasch eine Lösung von 1.6×10^{-2} mmol des Rutheniumkomplexes **2** oder **3** in 5 mL Methanol (bzw. $0.8 \cdot 10^{-2}$ mmol **1** in 5 mL CH₂Cl₂). Das ausfallende Polymer wird von der Reaktionslösung getrennt und mit Methanol gewaschen. Im Normalfall liegt das Polymer bereits hinreichend rein vor. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt in Toluol gelöst und anschließend in Methanol gefällt werden. Das Polymer wird bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute wird gravimetrisch bestimmt. Die Molmassenverteilung wurde mittels GPC (CHCl₃) bestimmt und Polystyrol als Standard verwendet.

Eingegangen am 8. Dezember 1995 [Z 8622]

Stichworte: Diazoalkane · Katalyse · Metathese · Polymerisationen · Rutheniumverbindungen

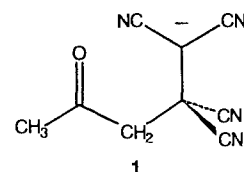
- [1] a) B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, E. I. Tyniakova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. Khim.* **1972**, 202, 95; *Dokl. Phys. Chem.* **1972**, 202, 95; b) B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetskii, T. G. Golenko, *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 901.
- [2] D. S. Breslow, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1141.
- [3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 800.
- [4] *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, im Druck.
- [5] a) A. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.
- [6] a) L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 47, 4187; b) D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360.
- [7] a) D. N. Cox, R. W. H. Small, R. Roulet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2013; b) D. N. Cox, R. Roulet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 951.
- [8] a) M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 555; b) W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1731.
- [9] On-line-Recherche in der Datenbank KKF (Kunststoffe, Kautschuk, Fasern) **1955** bis **1. 11. 1995**.

Koordinationspolymere aus Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen und einem anionischen Acetonyl-Derivat von Tetracyanethylen

Lucia Carlucci, Gianfranco Ciani*, Davide M. Proserpio und Angelo Sironi

Viele Reaktionen von Tetracyanethylen (TCNE) mit Metallverbindungen wurden in den vergangenen Jahrzehnten untersucht^[1], vor allem weil sich Charge-Transfer-Verbindungen bilden können^[2], die potentiell leitfähig sind und interessante magnetische Eigenschaften aufweisen können. Auch sind die unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten und die variable Haptizität von TCNE für die Bildung polymerer Netzwerke von Bedeutung. Einige eindimensionale (1D) Koordinationspolymere mit neutralem TCNE^[3] und ein bemerkenswertes zweidimensionales (2D) Netzwerk sind beschrieben worden^[4].

Gegenwärtig untersuchen wir die Selbstorganisation von Systemen aus Silber(I)-Kationen und mehrzähligen, neutralen N-Donorliganden. Wir haben bereits interessante 2D- und 3D-Netzwerke beschrieben, darunter solche, die topologisch verwandt sind mit den Strukturen von Diamant^[5], α -ThSi₂^[6], α -Polonium^[7] und SrSi₂^[8]. Die Reaktion von potentiell vierzähligen TCNE mit Ag(CF₃SO₃) in H₂O/Me₂CO führte zum Koordinationspolymer **2**, das unerwartet nicht TCNE, sondern 1,1,2,2-Tetracyanpentan-4-on-1-ylid (AcTCNE⁻) **1** als Ligand enthielt. Auch bei Verwendung anderer Silbersalze mit nichtkoordinierenden Anionen und anderer Lösungsmittelsysteme wurden keine TCNE-haltigen Produkte gebildet. Wir berichten hier über [Ag(AcTCNE)] **2**, das ein zweifach miteinander verwobenes 2D-Netzwerk enthält, und über die strukturell ähnliche Kupfer(I)-Verbindung [Cu(AcTCNE)] · Me₂CO **3**, die wir aus der Reaktion von



[Ag(AcTCNE)] **2**

[Cu(AcTCNE)] · Me₂CO **3**

[Cu(MeCN)₄](PF₆) mit der konjugierten Säure von **1**, 1-H, erhielten. **3** weist ein offenes, zeolithähnliches 3D-Netzwerk auf, welches einem neuen topologischen Typ angehört.

Eine komplexe Reaktion findet statt, wenn man in Wasser gelöstes Ag(CF₃SO₃) mit TCNE/Aceton (Verhältnis 1:1) überschichtet. Zunächst entsteht ein weißes, größtenteils aus AgCN bestehendes Pulver – die Bildung von Cyaniden wurde schon bei Reaktionen von TCNE mit anderen Übergangsmetallen beobachtet^[1]. Läßt man die Reaktionslösung mehrere Tage im Dunkeln stehen, färbt sich die überstehende Lösung tieforange. Über dem weißen Niederschlag bilden sich lange, blaßgelbe Kristalle von **2**^[9], die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden^[11]. Im IR-Spektrum sieht man die für CN- und CO-Gruppen typischen Schwingungen von **1**. Die Synthese konnte mehrfach erfolgreich reproduziert werden. Das Lösungsmittelsystem und das Triflat-Ion scheinen eine wichtige Rolle zu spielen, denn **2** konnte ausgehend von anderen Silbersalzen mit nichtkoordinierenden Anionen nicht erhalten werden.

[*] Prof. G. Ciani, Dr. L. Carlucci, Dr. D. M. Proserpio, Prof. A. Sironi
Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica
und Centro CNR
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Telefax: Int. +2/70635288